

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/087716 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 267/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050119

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2005 (13.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 791.8 9. März 2004 (09.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPYROU, Emmanouil**
[GR/DE]; Max-Reger-Strasse 23, 46282 Dorsten (DE).
EIKEMPER, Bernhard [DE/DE]; Stenkhoffstrasse 125,
46240 Bottrop (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual
Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 - PB
15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUBSTANCES COMPRISING CARBODIIMIDE GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBODIIMIDGRUPPEN AUFWEISENDEN SUBSTANZEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of substances comprising carbodiimide groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen tragenden Substanzen.



WO 2005/087716 A1

Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen aufweisenden Substanzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen tragenden Substanzen.

5

Carbodiimidgruppen tragende Substanzen sind als Vernetzer für Carbonsäuregruppen tragende Polymere gut geeignet. Sie werden daher unter anderem für die Vernetzung von carboxylhaltigen Latices eingesetzt (US 4 419 294, US 4 820 663). Außerdem finden sie Einsatz als Feuchtigkeitsfänger in Reaktivsystemen.

10

Die Herstellung von Carbodiimidgruppen aus Isocyanaten ist bekannt und beispielsweise in US 2 840 589 und US 2 941 966 beschrieben worden. Allen gängigen Verfahren heutzutage ist gemein, dass als Katalysatoren Verbindungen des Phosphors verwendet werden, wie z. B. 1-Methyl-phospholen-1-oxid. Solche Phosphorverbindungen sind toxisch und häufig auch

15 kanzerogen. Die Herstellung sowie der Einsatz solcher toxischen Phosphorverbindungen stellt ein arbeitshygienisches Problem dar.

Aufgabe der Erfindung war es daher, aus Isocyanaten carbodiimidgruppenhaltige Substanzen herzustellen, ohne auf giftige oder kanzerogene Katalysatoren zurückgreifen zu müssen.

20

Überraschend konnte diese Aufgabe gelöst werden durch ein Verfahren unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen, und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen, und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.

30 Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten erhalten durch Umsetzung einer Mischung

aus

- A) mindestens einer Ausgangsverbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe,
- B) mindestens einem Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) und B), ausgewählt aus
 - 5 1. Wasser,
 - 2. Wasser enthaltenden und/oder Wasser abgebenden Stoffen,
 - 3. primären und/oder sekundären Aminen,
 - 4. Harnstoffen mit der Struktur $R^1\text{-NH-CO-NR}^2\text{R}^3$, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatome oder H bedeuten,
- 10 C) gegebenenfalls einen oder mehrere Co-Katalysatoren aus der Gruppe der metallhaltigen Substanzen in einer Menge von 0,00001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) und B),

wobei die Mischung aus A), B) und gegebenenfalls C) 5 Minuten bis 12 Stunden bei einer
 15 Temperatur von 120 bis 300 °C und bei Drücken zwischen 1 und 25 bar gehalten wird.

Erfindungsgemäß können als Komponente A) alle Isocyanat tragenden Substanzen eingesetzt werden, wie z. B. Cyclohexylisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-
 diisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-
 20 hexamethylenendiisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylenendiisocyanat (TMDI), Norbornan-
 diisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Diisocyanatomethylbenzen,
 insbesondere das 2,4- und das 2,6-Isomere und technische Gemische beider Isomeren (TDI),
 Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI) und Dicyclohexylmethyldiisocyanat (H12MDI).
 Bevorzugt werden IPDI, HDI und H12MDI verwendet. Auch Derivate der vorstehenden
 25 Isocyanate, wie z. B. Isocyanurate, Uretidione, Allophanate und/oder Biurete sind geeignet.

Als Katalysatoren B) kommen alle Substanzen in Frage, die entweder Wasser enthalten oder während der Umsetzung Wasser freisetzen.

30 In Frage kommen als Katalysatoren B1) Wasser sowie B2) Wasser enthaltende und Wasser abgebende Stoffe, wie z. B. anorganische Verbindungen mit Kristallwasser, Molekularsiebe,

Ionenaustauscher, wasserhaltige Polymergele, wie z. B. Superabsorber.

Als Katalysatoren B3) sind primäre oder sekundäre Amine, wie z. B. Cyclohexylamin, Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin geeignet. Besonders bevorzugt werden sekundäre Amine, wie z.B. Cyclohexylamin.

5

Als Harnstoffe B4) sind alle Verbindungen mit der Struktur $R^1-NH-CO-NR^2R^3$, einsetzbar, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder H bedeuten. Insbesondere können die Reste R^1 bis R^3 gleichzeitig oder unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclohexyl bedeuten, wobei die homologe Reihe
10 bis zu Alkylresten mit 15 Kohlenstoffatomen fortzuführen ist. Es können auch Harnstoffe mit aromatischen Resten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyclohexylharnstoff.

Als Wasser enthaltende Stoffe sind zum Beispiel Molekularsiebe besonders gut geeignet. Molekularsiebe sind chemisch gesehen Zeolithe. Zeolithe ist laut Römpps Chemie Lexikon
15 (Thieme Verlag, Stuttgart, 1999) eine „abgeleitete Bezeichnung für eine weit verbreitete Gruppe von kristallinen Silicaten, und zwar von wasserhaltigen Alkali- bzw. Erdalkali-Alumosilicaten (ähnlich den Feldspäten) der allgemeinen Formel $M_{2/z}O \times Al_2O_3 \times xSiO_2 \times yH_2O$, wobei M = ein- oder mehrwertiges Metall (meist ein Alkali- oder Erdalkali-Kation), H oder NH_4 u. a., z = Wertigkeit des Kations, x = 1,8 bis ca. 12 und y
20 = 0 bis ca. 8. Das stöchiometrische Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 (Modul) ist eine wichtige Kenngröße der Zeolithe. Charakteristisch für die meisten Zeolithe ist, dass sie ihr Wasser beim Erhitzen stetig und ohne Änderung der Kristallstruktur abgeben und andere Verbindungen anstelle des entfernten Wassers aufnehmen.“ Zeolithe können im Chemikalienhandel (z. B. Aldrich) unter der Bezeichnung Molekularsiebe bezogen werden.

25

Als Co-Katalysatoren C) eignen sich metallhaltigen Substanzen, vor allem solche auf Basis Zinn, Zink und Wismut, wie z. B. Zinn(II)chlorid, Dibutylzinndilaurat, Zinkoctoat, Zinkacetylacetonat und Wismut-neo-dodecanoat. Besonders bevorzugt wird Zinn(II)chlorid. Solche Co-Katalysatoren werden in Mengen von 0,00001 bis 1 % eingesetzt.

30

Das Verfahren läuft so ab, dass zunächst alle Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) bei

Raumtemperatur miteinander vermischt werden. Im Falle von festen Isocyanaten wird eine Mischungstemperatur oberhalb des Schmelzpunkts gewählt. Daraufhin wird die Mischung auf eine Temperatur zwischen 120 und 300 °C gebracht und 5 Minuten bis 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 200 und 250 °C und Reaktionszeiten zwischen 1 und 6 Stunden. Gegebenenfalls kann diese Reaktion auch in einem Druckbehälter bei Drücken zwischen 1 und 25 bar durchgeführt werden. Nach vollendeter Reaktion kann gegebenenfalls nicht umgesetzte Komponente A) durch geeignete Trennverfahren abgetrennt werden. In Frage kommen dabei destillative Verfahren, vor allem Kurz- und Dünnschichtdestillationen.

10

Im Folgenden wird die Erfindung durch experimentelle Beispiele näher erläutert, ohne sie damit einzuschränken.

Beispiele

15

Als Einsatzstoffe werden folgende Komponenten verwendet:

Einsatzstoffe	Hersteller
Cyclohexylisocyanat	Aldrich
Cyclohexylamin	Aldrich
Dicyclohexylaminharnstoff	Aldrich
Molekularsieb (0,5 nm)	Merck, Perlform 2 mm
Zinn(II)chlorid	Aldrich
Dicyclohexylcarbodiimid	Aldrich

Allgemeine Versuchsdurchführung

20

Die Einsatzstoffe werden bei Raumtemperatur vermischt und dann in einem Autoklaven 4 Stunden bei 230 °C gehalten. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Hilfe der Gaschromatographie untersucht.

Angaben in Gew.-%

	1	2	3	4	5	V1*	V2*
Cyclohexylisocyanat	99,9	99,7	99,5	95,0	99,9	100	100
Wasser	0,1				0,1		
Cyclohexylamin		0,3					
Dicyclohexylaminharnstoff			0,5				
Molekularsieb (0,5 nm)				5,0			
Zinn(II)chlorid					0,004		0,004
Analyse des Reaktionsprodukts:							
Dicyclohexylcarbodiimid (GC, Flächen-%)	15,9	9,6	8,9	30,8	21,5	3,4	4,3

* Dies sind nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen,
5 und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.
2. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten erhalten durch Umsetzung einer Mischung aus
 - A) mindestens einer Ausgangsverbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe,
 - 10 B) mindestens einem Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) und B), ausgewählt aus
 1. Wasser,
 2. Wasser enthaltenden und/oder Wasser abgebenden Stoffen,
 3. primären und/oder sekundären Aminen,
 - 15 4. Harnstoffen mit der Struktur $R^1\text{-NH-CO-NR}^3R^3$, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatome oder H bedeuten,
 - C) gegebenenfalls einen oder mehrere Co-Katalysatoren aus der Gruppe der metallhaltigen Substanzen in einer Menge von 0,00001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) und B),
- 20 wobei die Mischung aus A), B) und gegebenenfalls C) 5 Minuten bis 12 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 300 °C und bei Drücken zwischen 1 und 25 bar gehalten wird.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente A) Cyclohexylisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Diisocyanatomethylbenzen,
30 insbesondere das 2,4- und das 2,6-Isomere und technische Gemische beider Isomeren (TDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) und Dicyclohexylmethyldiisocyanat

(H12MDI) eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass IPDI, HDI und/oder H12MDI eingesetzt werden.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Isocyanurate, Uretdione, Allophanate und/oder Biurete als Isocyanate eingesetzt
10 werden.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B2) anorganische Verbindungen mit Kristallwasser, Molekularsiebe,
15 Ionenaustauscher, wasserhaltige Polymergele, wie z. B. Superabsorber, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Amine B3) Cyclohexylamin, Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin,
20 Diethylamin, Dibutylamin eingesetzt werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Harnstoff B4) Dicyclohexylharnstoff eingesetzt wird.
25
9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Co-Katalysatoren C) auf Basis von Zinn, Zink und/oder Wismut eingesetzt werden.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,

dass Zinn(II)chlorid, Dibutylzinndilaurat, Zinkoctoat, Zinkacetylacetonat und Wismut-neo-dodecanoat allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C267/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 840 589 A (SMELTZ KENNETH C) 24 June 1958 (1958-06-24) cited in the application Spalte 1, Zeilen 35-40; Spalte 2, Beispiel;	1-10
A	EP 0 628 541 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 14 December 1994 (1994-12-14) claims 1-8; examples 1-4	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2005

Date of mailing of the international search report

31/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050119

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2840589	A	24-06-1958	NONE	
EP 0628541	A	14-12-1994	DE 4318979 A1	15-12-1994
			AT 151745 T	15-05-1997
			BR 1100151 A3	25-07-2000
			BR 9402198 A	07-03-1995
			DE 59402423 D1	22-05-1997
			EP 0628541 A1	14-12-1994
			ES 2099993 T3	01-06-1997
			JP 3573790 B2	06-10-2004
			JP 7017939 A	20-01-1995
			US 5597942 A	28-01-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050119

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C267/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 840 589 A (SMELTZ KENNETH C) 24. Juni 1958 (1958-06-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 35-40; Spalte 2, Beispiel;	1-10
A	EP 0 628 541 A (BASF AKTIENGESellschaft) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) Ansprüche 1-8; Beispiele 1-4	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Kleidernigg, 0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050119

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2840589	A	24-06-1958	KEINE		
EP 0628541	A	14-12-1994	DE	4318979 A1	15-12-1994
			AT	151745 T	15-05-1997
			BR	1100151 A3	25-07-2000
			BR	9402198 A	07-03-1995
			DE	59402423 D1	22-05-1997
			EP	0628541 A1	14-12-1994
			ES	2099993 T3	01-06-1997
			JP	3573790 B2	06-10-2004
			JP	7017939 A	20-01-1995
			US	5597942 A	28-01-1997